

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020000002933 A  
 (43)Date of publication of application: 15.01.2000

(21)Application number: 1019980023925  
 (22)Date of filing: 24.06.1998

(71)Applicant: SEOUL NATIONAL UNIVERSITY  
 ENGINEERING EDUCATION  
 &amp; RESEARCH  
 FOUNDATION

(72)Inventor: KIM, HYEON I  
 KONG, YEONG MIN  
 LEE, IN SEOP

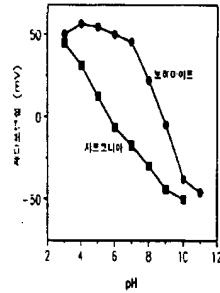
(51)Int. Cl

C04B 35 /109

(54) SINTERED CERAMIC COMPOSITE IMPLANT MATERIAL AND ITS PREPARATION METHOD

(57) Abstract:

PURPOSE: A preparation method of sintered ceramic composite implant material is provided which improves a bio-availability and mechanical hardness. CONSTITUTION: Alumina precursor is prepared by hydrolyzing aluminium isopropoxide and heat-treated at 80°C. And it is coated on the surface of zirconia power by a dispersing alumina precursor and zirconia power and calcined at about 500°C. Obtained coated zirconia power is mixed with hydroxyapatite for 24 hr in a ball mill and dried, sintered at 1,250°C for 1 hr in an inactive atmosphere such as argon gas under the pressure of 20MPa in a graphite mold. 3-50 volume% (preferably 20-50 volume%) of Alumina is added to the composite, 3-50 volume% (preferably 10-20 volume%) of zirconia is added to the composite.



COPYRIGHT 2000 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (19980624)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20010205)

Patent registration number (1002940080000)

Date of registration (20010410)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse (2000101002718)

Date of requesting trial against decision to refuse (20001120)

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. C04B 35/109	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2001년08월07일 10-0294008 2001년04월10일
(21) 출원번호 10-1998-0023925	(65) 공개번호 (43) 공개일자	특2000-0002933 2000년01월15일
(22) 출원일자 1998년06월24일		
(73) 특허권자 서울대학교 공과대학 교육연구재단, 이장우 대한민국 151-019 서울 관악구 신림9동 산56-1번지		
(72) 발명자 김현이 대한민국 137-060 서울특별시 서초구 방배동 대우아파트 1동 308호 공영민 대한민국 151-022 서울특별시 관악구 신림12동 587-91 이인섭 대한민국 135-090 서울특별시 강남구 삼성동 흥실아파트 6동 608호		
(74) 대리인 권석룡 이영필 이상용		
(77) 심사청구 심사관: 반용병		
<b>(54) 출원명</b>	<b>생체이식용 세라믹 소결 복합체 제조방법</b>	

**요약**

생체 이식용 세라믹 소결 복합체(sintered ceramic composite implant material) 제조 방법을 개시한다. 본 발명의 일 관점은 알루미나 전구체(alumina precursor) 및 지르코니아(zirconia) 분말을 수용액에 분산시켜 수용액의 pH에 의해 상기 알루미나 전구체 및 지르코니아 분말의 표면에 대전되는 표면 전하의 정전기적 인력을 이용하여 상기 지르코니아의 분말 표면에 알루미나 전구체를 코팅한다. 코팅된 결과물을 건조 및 하소하여 표면이 알루미나 전구체가 코팅된 지르코니아 분말을 형성한다. 코팅된 지르코니아 분말을 아파타이트 분말과 혼합하여 혼합물을 형성한다. 혼합물을 소결하여 아파타이트 기지 상과 강화재로 사용되는 지르코니아 2차상 및 상기 지르코니아 2차상을 코팅하여 상기 2차상과 상기 기지상 간의 계면 반응을 억제하는 알루미나 장벽층을 포함하는 복합체를 형성한다.

**대표도****도5****명세서****도면의 간단한 설명**

- 도 1은 지르코니아(zirconia) 분말과 알루미나 전구체(alumina precursor)의 pH에 따른 제타 전위(Zeta potential)를 개략적으로 나타내는 그래프(graph)이다.
- 도 2는 하소 후에 관찰된 알루미나 전구체로 코팅(coating)된 지르코니아 분말을 나타내는 투과 전자 현미경 사진이다.
- 도 3은 소결 복합체의 상분해(phase decomposition) 정도를 개략적으로 나타내는 그래프(graph)이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따르는 소결 복합체의 기계적 물성을 개략적으로 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따르는 소결 복합체의 파단면을 도시한 주사 전자 현미경 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따르는 소결 복합체의 비커스 경도계에 의한 압흔을 나타내는 주사 전자 현미경 사진이다.

**발명의 상세한 설명****발명의 목적**

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 세라믹 복합체(ceramic composite)에 관한 것으로, 특히 생체 이식용 세라믹 소결 복합체(sintered ceramic composite implant material) 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

인체 조직을 대체하는 재료 중에는 생체 이식용 세라믹 재료(ceramic implant material)가 있다. 생체 이식용 세라믹 재료로는 손상된 치아 또는 뼈를 대체할 수 있는 물질로 아파타이트(apatite) 등이 큰 관심을 받아왔다. 아파타이트는 척추 동물의 뼈 등과 같은 여러 경조작과 결정학적 또는 화학적으로 유사한 특성을 내는 것으로 알려져 있다. 또한, 생체 내에 이식될 경우 생체 조직과 유해 반응을 일으키지 않고 주변 조직과 자연스럽게 결합하는 생체 친화성 및 생체 활성을 지니고 있는 물질로 알려져 있다. 이러한 아파타이트의 대표적인 예로는 수산화 아파타이트(hydroxyapatite)가 널리 알려져 있다.

그러나, 상기 수산화 아파타이트 등은 기계적 강도 및 파괴 인성 등이 상대적으로 낮은 단점이 도출되고 있다. 즉, 기계적 물성이 열악한 단점이 도출되고 있다. 따라서, 것 속 뼈 등과 같은 높은 기계적 강도 등이 요구되지 않는 부위에만 사용되고 있다. 따라서, 힘 조인트(hip joint) 등과 같은 높은 기계적 강도 또는 높은 파괴 인성이 요구되는 생체 경조작용 재료로 사용하기 위해서는 재료의 복합화가 요구되고 있다. 즉, 강화재 등을 사용하여 기계적 강도 또는 파괴 인성 등의 증가가 요구되고 있다.

이러한 재료 복합화의 예로는 금속 임플란트(metal implant) 표면에 수산화 아파타이트 등을 코팅(coating)하는 방법이 있다. 즉, 기계적 물성은 금속 부분이 견지하고 표면의 수산화 아파타이트층은 생체 활성을 담당하도록 설계하는 방법이다. 그러나, 이러한 방법은 금속 임플란트 외 수산화 아파타이트층의 기계적 또는 열적 특성의 차이가 심하여 여러 가지 제약이 따르고 있다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 생체 친화성 등을 유지하며 기계적 물성을 증진시킬 수 있는 아파타이트를 이용하는 생체 이식용 세라믹 복합체 제조 방법을 제공하는데 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기의 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 관점은, 알루미나 전구체 및 지르코니아 분말을 수용액에 분산시켜 혼탁액(suspension)을 형성하여 상기 지르코니아 분말을 알루미나 전구체로 코팅하고, 상기 코팅된 결과물을 건조 및 하소하는 방법 등으로 알루미나 전구체로 코팅된 지르코니아 분말을 형성한다. 상기 코팅하는 단계는 상기 혼탁액(suspension)의 pH에 따라 상기 알루미나 전구체 및 지르코니아 분말이 서로 다른 부호의 표면 전하로 대전되어 상기 알루미나 전구체가 상기 지르코니아 분말의 표면에 정전기적 인력으로 결합되어 수행된다. 알루미나 전구체는 알루미늄 이소프로록사이드를 가수분해하여 형성된다. 상기 코팅된 지르코니아 분말을 아파타이트 분말과 혼합하여 혼합물을 형성한다. 상기 혼합물을 소결하여 아파타이트 기지상에 접촉하여 강화재로 사용되는 지르코니아 2차상 및 상기 지르코니아 2차상을 코팅하여 상기 2차상과 상기 기지상간의 계면 반응을 억제하는 알루미나로 이루어지는 장벽층 등을 구비하는 복합체를 형성한다. 상기 알루미나는 상기 복합체에 3부피 % 내지 50부피%로 첨가되고, 상기 지르코니아는 상기 복합체에 3부피 % 내지 50부피%로 첨가된다.

본 발명에 따르면, 생체 친화성 등을 유지하며 기계적 물성을 증진시킬 수 있는 아파타이트를 이용하는 생체 이식용 세라믹 복합체를 제공할 수 있다.

이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들로 인해 한정되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

본 발명의 실시예에 따르는 생체 이식용 세라믹 복합체는 기지상(matrix phase)으로 아파타이트를 이용한다. 상기 아파타이트는 화학식 1 등과 같이 표현되는 물질이다.

#### 화학식 1

Ca sub 10 (PO sub 4 ) sub 6 Z sub m

화학식 1에서 Z는 OH, CO<sub>3</sub>, F, Cl 또는 그 혼합 등을 의미한다. 그리고, m은 원자가를 만족하는 수, 예컨대, 1 또는 2 등을 의미한다. 예를 들어, 수산화 아파타이트의 경우에는 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>로 표현될 수 있다. 이러한 아파타이트, 특히, 수산화 아파타이트는 생체 내에 이식될 경우에 유해 반응을 일으키지 않으며 주변 조직과 자연스러운 접합을 구현할 수 있는 생체 활성을 지니고 있다.

따라서, 이하 본 발명의 실시예는 수산화 아파타이트를 이용하는 경우를 예를 들어 설명한다. 그러나, 본 발명은 수산화 아파타이트뿐만 아니라 탄화 아파타이트(carbonate apatite) 또는 불화 아파타이트(fluoroapatite) 등과 같은 아파타이트 물질, 그 혼합물 또는 그 소결 공정 등에 의해서 아파타이트로 전환될 수 있는 물질, 즉, 아파타이트 전구체(apatite precursor) 등을 이용하는 경우도 포함한다.

상술한 바와 같은 아파타이트는 기계적 물성, 예컨대, 파괴 인성 또는 기계적 강도가 취약하여 그 적용이 제한되고 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에서는 아파타이트 기지상에 강화재 등의 역할을 하는 2차상(secondary phase)을 첨가하여 상기 기계적 물성의 증가를 구현한다.

일반적으로, 강화재를 이용한 복합체의 제조에는 몇 가지 제한 사항이 요구되고 있다. 예컨대, 강화재의 강도 또는 탄성 계수가 기지상보다 우수하여야 하며, 계면 반응이 억제되어야 한다. 또한 계면 강도가 적절하여 우수한 기계적 물성을 구현할 수 있다. 더욱이, 열팽창 계수의 차이가 작아야 소결 등의 공정 이후에 수행되는 냉각 과정에서 열화를 억제할 수 있다. 그러나, 생체 이식용 재료 등에는 강화재의 생체 친화성이 크게 요구된다.

이에 따라, 본 발명의 복합체는 2차상(secondary phase)으로는 지르코니아(partially stabilized ZrO<sub>2</sub>)를 첨가하고 있다. 지르코니아는 생체 불활성 물질로 널리 알려져 있다. 즉, 생체에 유해한 반응을 일으키지 않는 물질로 그 자체로 생체 재료로 사용되고 있다. 그러나, 상기 아파타이트, 예컨대 수산화 아파타이트와 혼합되어 소결될 때에는 심각한 계면 반응을 일으켜 상기 수산화 아파타이트의 특성을 열화시킬 수 있다.

예컨대, 수산화 아파타이트에 지르코니아를 2차상으로 단순 첨가한 경우에 강도는 대략 지르코니아의 함량이 대략 10 부피%인 경우 대략 150M Pa에서 최고 강도를 나타내고 있다. 또한 지르코니아의 양이 증가할 경우에는 오히려 기계적 물성이 감소하는 경향을 얻을 수 있다. 상기 아파타이트는 소결 도중에  $\beta$ -상인산 칼슘(tetracalcium phosphate:Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)으로 전이될 수 있다. 상기  $\beta$ -상인산 칼슘은 소결 속도가 상대적으로 느려 파괴의 원인이 될 수 있다. 즉, 상기  $\beta$ -상인산 칼슘으로의 전이에서 발생하는 반응 부산물인 칼시아(CaO)는 지르코니아상(zirconia phase)을 인정화시키는 역할을 하여 소결 속도를 상대적으로 느리게 한다. 이에 따라, 소결 복합체, 즉, 아파타이트-지르코니아 소결 복합체의 강도의 증가는 제약받게 된다.

◦ 이와 같은 부 반응(side reaction)의 발생을 방지하기 위해서 상기 지르코니아 2차상을 장벽층으로 알루미니상을 도입한다. 즉, 상기 지르코니아 2차상의 표면을 알루미나 장벽층(alumina barrier layer) 등으로 코팅하여 소결 반응이 수행될 때 아파타이트 기지상과 지르코니아 2차상간의 계면 반응을 방지한다. 상기 알루미나는 지르코니아에 비해 소결 도중 수산화 아파타이트를  $\beta$ -삼인산 칼슘으로 전이시키는 경향이 작으며 형성되는 복합체의 파괴 인성을 증진시키는 작용을 할 수 있다.

◦ 이와 같은 알루미나는 상기 복합체에 대략 3부피%(volume %) 내지 50부피%로 첨가된다. 바람직하게는 대략 20부피% 내지 50부피% 정도 첨가된다. 이에 대해 상기 지르코니아는 상기 복합체에 대략 3부피%(volume %) 내지 50부피%로 첨가된다. 바람직하게는 대략 10부피% 내지 20부피% 정도 첨가된다.

◦ 상술한 바와 같은 본 발명의 실시예를 따르는 생체 이식용 세라믹 복합체를 제조하는 방법을 설명한다.

◦ 먼저, 본 발명의 실시예에 따르는 생체 이식용 세라믹 소결 복합체를 제조하기 위해서 지르코니아 분말을 준비한다. 그리고, 지르코니아 분말에 코팅(coating)될 알루미나 전구체(alumina precursor)를 준비한다. 알루미나 전구체는 여러 가지 알루미늄 화합물에서 얻어질 수 있으나, 본 발명의 실시예에서는 알루미늄 이소프로록사이드(aluminum isopropoxide; Al[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>)를 가수 분해시켜 얻는다. 상기 가수 분해 도중에 대략 80°C 정도의 온도 조건으로 열처리를 수행한다. 이와 같이 얻어진 알루미나 전구체, 예컨대 보헤마이트(boehmite)는 상기 복합체를 소결하는 동안에 알루미나로 전이된다.

◦ 상기 알루미나 전구체와 상기 지르코니아 분말을 수용액에 분산시켜 혼탁액(suspension)으로 만들어 상기 알루미나 전구체를 상기 지르코니아 분말 표면에 코팅시킨다. 상기 혼탁액은 여러 pH를 나타내는 종류수를 매질로 이용할 수 있다. 상기 혼탁액의 pH에 따라 상기 알루미나 전구체 또는 상기 지르코니아 분말에는 다른 표면 전하가 대전된다.

◦ 도 1은 지르코니아 분말과 알루미나 전구체의 pH에 따른 제타 전위를 개략적으로 나타내는 그래프(graph)이다.

◦ 구체적으로, 상술한 바와 같이 여러 가지 pH를 가지는 종류수에 알루미나 전구체 및 지르코니아 분말을 분산시켜 제타 전위(Zeta-potential)를 측정한 결과를 도 1에서 나타낸다. 도 1에 도시된 바와 같이 대략 7.5 pH 이상에서 알루미나 전구체 및 지르코니아 분말은 서로 다른 부호의 표면 전하로 대전된다. 즉, 보헤마이트 등의 알루미나 전구체의 표면에서는 (+) 전하가 대전되고, 지르코니아 분말의 표면에는 (-) 전하가 대전된다. 이와 같이 그 표면이 반대 부호의 표면 전하로 대전되므로 정전기적인 인력이 형성된다. 상기 정전기적 인력에 의해서 지르코니아 분말의 표면에 알루미나 전구체가 결합하게 된다. 이에 따라, 상기 지르코니아 분말의 표면은 상기 알루미나 전구체에 의해서 코팅되게 된다. 그리고, 동일한 입자, 즉, 지르코니아 분말 대 지르코니아 분말 또는 알루미나 전구체 대 알루미나 전구체끼리는 정전기적인 반발력에 의해서 서로 떨어지게 된다. 따라서, 상기한 바와 같이 서로 다른 부호의 표면 전하가 대전될 수 있는 pH 범위의 종류수내에서 상기 알루미나 전구체 및 상기 지르코니아 분말은 잘 분산되게 된다.

◦ 도 2는 하소 후에 측정된 알루미나 전구체로 코팅된 지르코니아 분말을 나타내는 투과 전자 현미경 사진이다.

◦ 구체적으로, 상술한 바와 같이 얻어진 알루미나 전구체에 의해서 코팅된 지르코니아 분말, 즉, 코팅 분말을 건조시킨다. 다음에, 대략 500°C 정도의 온도 조건에서 하소한다. 도 2에 도시된 바와 같이 하소된 코팅 분말은 지르코니아 분말의 표면에 알루미나 전구체, 예컨대 보헤마이트가 섬유상(fiber phase)으로 결합되어 있다. 따라서, 상기 지르코니아 분말의 표면을 상기 알루미나 전구체가 잘 감싸고 있음을 알 수 있다. 또한, 지르코니아 분말의 틈새로도 침투하여 양호한 코팅 상태를 이루고 있음을 알 수 있다.

◦ 상술한 바와 같이 얻어진 코팅된 지르코니아 분말을 아파타이트 분말, 예컨대 수산화 아파타이트 분말과 혼합한다. 즉, 지르코니아 분말 및 수산화 아파타이트 분말을 전혼합(premixing)하고, 종류수 등을 매질로 하여 대략 24시간 정도를 볼밀링(ball milling)하는 방법으로 혼합한다. 이후에, 볼밀링된 혼합물을 건조하고 체가름 등을 수행하여 혼합물을 완성한다. 다음에, 상술한 바와 같은 혼합물을 몰드(mold), 예컨대 일정한 형상을 가지는 흑연 몰드(graphite mold) 등에 넣고 아르곤 가스(Argon gas) 등과 같은 불활성 가스 분위기에서 대략 20MPa 정도로 가압하여 대략 1250°C 정도의 온도로 대략 1시간 정도 소결한다. 즉, 핫 프레싱(hot pressing) 방법으로 일정한 형상을 가지는 소결 복합체를 형성한다.

◦ 이때, 알루미나는 상기 복합체에 대략 3부피%(volume %) 내지 50부피%로 첨가된다. 바람직하게는 대략 20부피% 내지 50부피% 정도 첨가된다. 이에 대해 상기 지르코니아는 상기 복합체에 대략 3부피%(volume %) 내지 50부피%로 첨가된다. 바람직하게는 대략 10부피% 내지 20부피% 정도 첨가된다.

◦ 도 3 내지 도 6은 본 발명의 실시예에 의한 생체 이식용 세라믹 소결 복합체의 효과를 설명하기 위해서 개략적으로 도시한 도면들이다.

◦ 도 3은 소결 복합체의 상분해 정도를 개략적으로 나타내는 그래프(graph)이다.

◦ 구체적으로, 본 발명의 실시예에 의한 소결 복합체의 지르코니아 2차상과 기지상과의 계면 반응 정도를 평가하기 위해서 소결 복합체의 기지상의 상분해 정도를 측정하였다. 시편(A)는 수산화 아파타이트만의 소결체를 나타내고, 시편(B)는 수산화 아파타이트에 2차상으로 지르코니아를 10부피% 정도 첨가한 소결체를 나타내고, 시편(C)는 수산화 아파타이트에 알루미나를 20부피% 정도 첨가한 소결체를 나타낸다. 시편(D)는 본 발명의 실시예에 따르는 소결 복합체로 수산화 아파타이트에 20부피%의 알루미나 및 10부피%의 지르코니아가 첨가된 소결체를 나타낸다. 이 때, 상기 알루미나는 지르코니아의 표면을 코팅하고 있다. 시편(E)는 시편(D)와는 달리 단순히 수산화 아파타이트에 20부피%의 알루미나 및 10부피%의 지르코니아가 첨가된 소결체를 나타낸다.

◦ 도 3에서 도시되는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따르는 시편(D)의 경우에서 상분해 정도가 시편(E)에 비해 기지상의 상분해 정도가 크게 작음을 알 수 있다. 이는 지르코니아 2차상과 기지상인 아파타이트간의 계면 반응을 알루미나 장벽층이 억제함을 알 수 있다.

◦ 도 4는 본 발명의 실시예에 따르는 소결 복합체의 기계적 물성을 개략적으로 나타내는 그래프이다.

◦ 구체적으로, 본 발명의 실시예에 의한 소결 복합체의 기계적 강도를 측정하였다. 시편(F)는 수산화 아파타이트만의 소결체를 나타내고, 시편(G)는 수산화 아파타이트에 2차상으로 지르코니아를 대략 3부피% 정도 첨가하고 지르코니아의 표면을 코팅하는 장벽층의 알루미나를 대략 3부피% 정도 첨가한 소결체를 나타내고, 시편(H)는 수산화 아파타이트에 2차상으로 지르코니아를 대략 10부피% 정도 첨가하고 지르코니아의 표면을 코팅하는 장벽층의 알루미나를 대략 20부피% 정도 첨가한 소결체를 나타내고, 시편(I)은 수산화 아파타이트에 2차상으로 지르코니아를 대략 15부피% 정도 첨가한 소결체를 나타내고, 시편(J)는 수산화 아파타이트에 2차상으로 지르코니아를 대략 15부피% 정도 첨가하고 지르코니아의 표면을 코팅하는 장벽층의 알루미나를 대략 30부피% 정도 첨가한 소결체를 나타낸다. 상기한 바와 같은 시편들(F~J)의 기계적 강도 및 파괴 인성을 측정하여 평균한 값을 막대 그래프로 나타내었다.

◦도 4에 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예에 따르는 시편(G) 내자 시편(J)는 수산화 아파타이트만의 소결체인 시편(F)에 비해 높은 기계적 강도 및 파괴 인성을 나타내고 있다. 예컨대, 시편(J)의 경우에는 최대 기계적 강도는 대략 300MPa를 나타내고 있으며 대략  $3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  의 파괴 인성을 나타내고 있다. 이러한 결과는 시편(G)에 비해 대략 3배 정도의 기계적 윤성 증가를 구현할 수 있음을 의미한다. 또한, 일반적인 생체 경조작 용 재료에 요구되는 최저 파괴 인성인 대략  $2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  를 상회하는 높은 값을 구현할 수 있음을 의미한다.

◦도 5는 본 발명의 실시예에 따르는 소결 복합체의 파단면을 도시한 주사 전자 현미경 사진이다.

◦구체적으로, 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 소결 복합체의 파괴하여 그 단면, 즉, 파단면을 주사 전자 현미경으로 관측한 결과이다. 도 5에 도시된 바와 같이 파괴가 입계(grain boundary)를 따라 일어남을 알 수 있다. 또한, 소결체 내에 미세 기공이 현저히 줄어듦을 알 수 있다. 일반적으로 수산화 아파타이트만의 소결체가 입내 파괴(transgranular fracture) 양상을 나타남에 비해 도 5에 도시된 바와 같이 입계 파괴 양상(intergranular fracture)을 보임에 따라 도 4에 도시된 바와 같은 기계적 윤성의 증가를 확인할 수 있다.

◦도 6은 본 발명의 실시예에 따르는 소결 복합체의 비커스 경도계에 의한 압흔을 나타내는 주사 전자 현미경 사진이다.

◦구체적으로, 도 6에 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예에 따르는 소결 복합체의 표면에 10kg의 하중으로 비커스 경도계로 압흔을 낸 결과로 볼 때, 기계적 강도 및 파괴 인성이 크게 향상됨을 확인할 수 있다. 이는 도 6에서 압흔 주위로 깨어진 흔적인 침핑(chipping)이 나타나지 않고 있음에 의해서 뒷받침된다.

◦상술한 바와 같은 결과 등으로부터 알루미나 장벽층이 지르코니아와 수산화 아파타이트간의 계면 반응을 효과적으로 억제함을 알 수 있다. 이에 따라, 지르코니아가 강화재로써 이용할 수 있다. 또한, 상기 알루미나 등은 생체 불활성 물질이므로 소결 복합체의 생체 친화성을 저해하지 않는다. 더욱이, 상기한 바와 같은 본 발명의 실시예에 의한 소결 복합체는 파괴 인성 및 기계적 강도 및 파괴 인성을 크게 증가시킬 수 있다.

◦한편, 상술한 바와 같은 도 3 및 도 4에 도시된 바와 같은 생체 친화성을 저해하지 않으며 기계적 강도 및 파괴 인성을 증가시키기 위해서는 수산화 아파타이트에 대략 3 부피% 내지 50부피% 정도의 알루미나 및 대략 3 부피% 내지 50부피%의 지르코니아가 첨가될 수 있음을 알 수 있다. 바람직하게는 대략 20 부피% 내지 50 부피% 정도의 알루미나 및 대략 10부피% 내지 20부피%의 지르코니아가 상기 아파타이트에 첨가된다.

◦이상, 본 발명을 구체적인 실시예를 통해서 상세히 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

#### 발명의 효과

◦상술한 본 발명에 따르면, 강화재로 알루미나 장벽층으로 코팅된 지르코니아 2차상이 아파타이트 기지상에 첨가된 생체 이식용 세라믹 소결 복합체를 제공할 수 있다. 상기 소결 복합체는 생체 불활성 특성을 가지는 알루미나 및 지르코니아를 첨가함으로써 생체 친화성을 유지할 수 있다. 이와 함께 기계적 강도 및 파괴 인성 등과 같은 기계적 윤성의 증가를 구현할 수 있다. 더욱이, 소결 공정 도중에 지르코니아 2차상과 아파타이트 기지상간의 계면 반응을 알루미나 2차상으로 방지할 수 있다. 이에 따라, 기지상과 강화재간의 심한 계면 반응이 수반되어 윤성 증진이 제약받는 경우에 효과적으로 이용될 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

◦알루미나 전구체 및 지르코니아 분말을 수용액에 분산시켜 상기 수용액의 pH에 의해 상기 알루미나 전구체 및 지르코니아 분말의 표면에 대전되는 표면 전하의 정전기적 인력을 이용하여 상기 지르코니아의 분말 표면에 알루미나 전구체를 코팅하는 단계;

◦상기 코팅된 결과물을 건조 및 하소하여 표면이 알루미나 전구체가 코팅된 지르코니아 분말을 형성하는 단계;

◦상기 코팅된 지르코니아 분말을 아파타이트 분말과 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및

◦상기 혼합물을 소결하여 아파타이트 기지 상과 강화재로 사용되는 지르코니아 2차상 및 상기 지르코니아 2차상을 코팅하여 상기 2차상과 상기 기지상간의 계면 반응을 억제하는 알루미나 장벽층을 포함하는 복합체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 생체 이식용 세라믹 소결 복합체 제조 방법.

##### 청구항 2.

◦제1항에 있어서, 상기 알루미나 전구체는

◦알루미늄 이소프로록사이드의 가수분해로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 생체 이식용 세라믹 소결 복합체 제조 방법.

##### 청구항 3.

◦제1항에 있어서, 상기 지르코니아는

◦상기 복합체에 3 부피% 내지 50부피%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 생체 이식용 세라믹 소결 복합체 제조 방법.

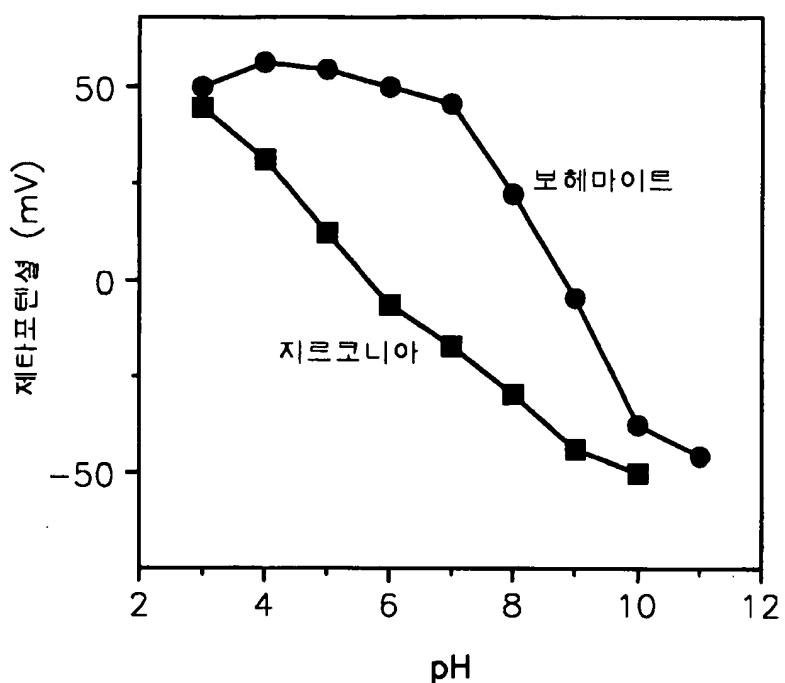
##### 청구항 4.

◦제1항에 있어서, 상기 알루미나는

◦상기 복합체에 3부피% 내지 50부피%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 생체 이식용 세라믹 소결 복합체 제조 방법.

#### 도면

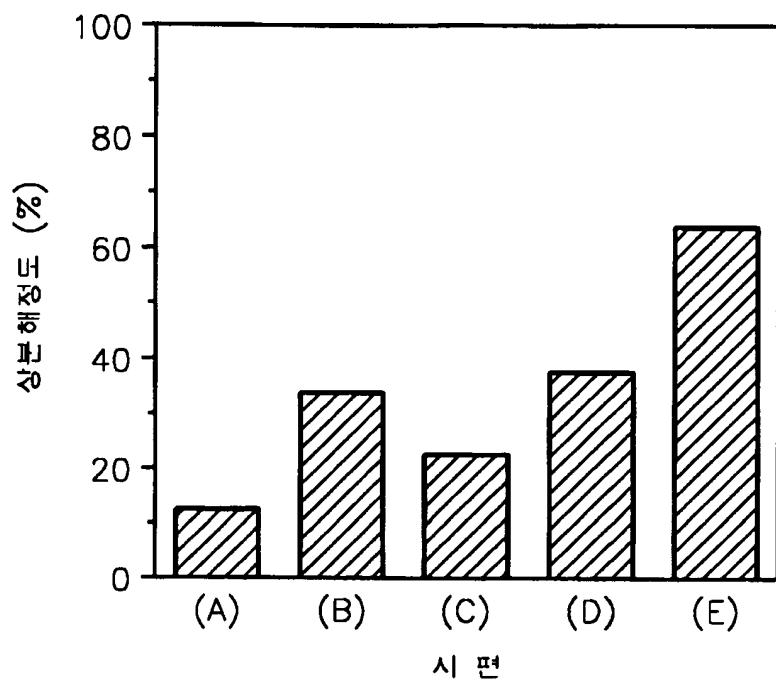
도면 1



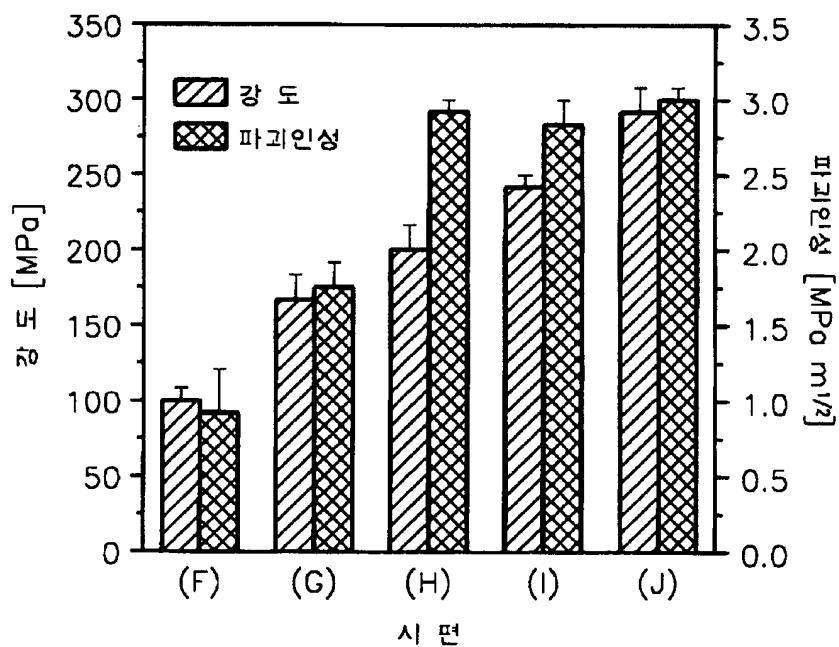
도면 2



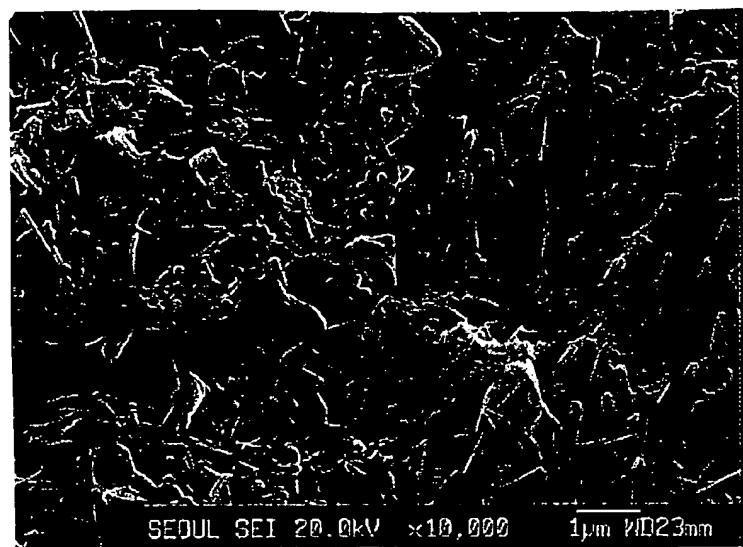
도면 3



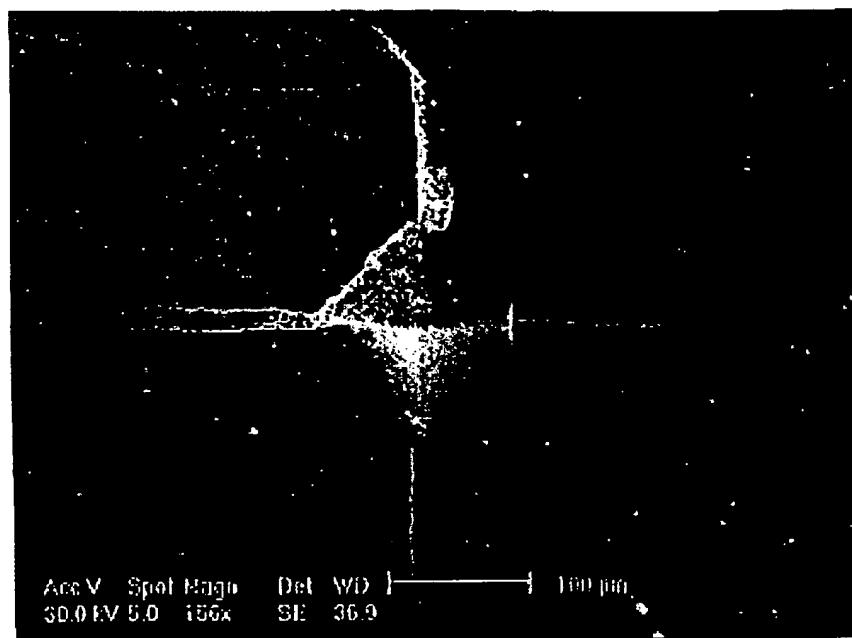
도면 4



도면 5



도면 6



## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020000002933 A  
 (43)Date of publication of application: 15.01.2000

(21)Application number: 1019980023925  
 (22)Date of filing: 24.06.1998

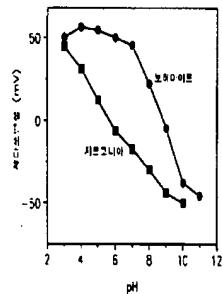
(71)Applicant: SEOUL NATIONAL UNIVERSITY  
 ENGINEERING EDUCATION  
 &amp; RESEARCH  
 FOUNDATION  
 (72)Inventor: KIM, HYEON I  
 KONG, YEONG MIN  
 LEE, IN SEOP

(51)Int. Cl C04B 35 /109

## (54) SINTERED CERAMIC COMPOSITE IMPLANT MATERIAL AND ITS PREPARATION METHOD

## (57) Abstract:

PURPOSE: A preparation method of sintered ceramic composite implant material is provided which improves a bio-availability and mechanical hardness. CONSTITUTION: Alumina precursor is prepared by hydrolyzing aluminium isopropoxide and heat-treated at 80°C. And it is coated on the surface of zirconia power by a dispersing alumina precursor and zirconia power and calcined at about 500°C. Obtained coated zirconia power is mixed with hydroxyapatite for 24 hr in a ball mill and dried, sintered at 1,250°C for 1 hr in an inactive atmosphere such as argon gas under the pressure of 20MPa in a graphite mold. 3-50 volume% (preferably 20-50 volume%) of Alumina is added to the composite, 3-50 volume% (preferably 10-20 volume%) of zirconia is added to the composite.



COPYRIGHT 2000 KIPO

## Legal Status

Date of request for an examination (19980624)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20010205)

Patent registration number (1002940080000)

Date of registration (20010410)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse (2000101002718)

Date of requesting trial against decision to refuse (20001120)